

Images

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT
COOPERATION TREATY (PCT)

(11) WO 01/32739

(13) A1

(21) PCT/JP00/07620

(22) 30 October 2000 (30.10.2000)

(25) Japanese

(26) Japanese

(30) 11/310825

01 November 1999

JP

(01.11.1999)

(43) 10 May 2001 (10.05.2001)

(51)⁷ C08G 61/06

(54) PROCESS FOR PRODUCING CYCLOOLEFIN POLYMER

(71) ZEON CORPORATION [JP/JP]; 6-1, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-0005 (JP).(71) 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都
千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).

(72) SUGAWARA, Tomoo [JP/JP]; Zeon Corporaton, Research & Development

(75) Center, 2-1, Yako 1-chome, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 210-0863
(JP).

(72) 菅原智雄 (SUGAWARA, Tomoo) [JP/JP]; 〒210-0863 神奈川県川崎市川崎

(75) 区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内 Kanagawa
(JP).(74) UCHIDA, Yukio; Uchida & Associates, Sunny Port Shiba 1005, 5-10, Shiba 2-
chome, Minato-ku, Tokyo 105-0014 (JP).(74) 内田幸男 (UCHIDA, Yukio); 〒105-0014 東京都港区芝二丁目5番10号 サニー
ポート芝1005 内田特許事務所 Tokyo (JP).

(81) CN, JP, KR, US

(84) European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE)

Published

— with international search report

(57) A process for producing a cycloolefin polymer which comprises mixing a starting liquid reaction mixture comprising a cycloolefin with a catalyst comprising a complex comprising ruthenium and, coordinated thereto as a ligand, at least one member selected among neutral electron donors and heteroatom-containing carbene compounds and polymerizing the cycloolefin by ring-opening metathesis polymerization, characterized in that the starting liquid reaction mixture is prepared in an inert gas atmosphere. The ring-opening metathesis polymerization is conducted by bulk polymerization or solution polymerization. According to need, a Lewis acid is incorporated in the starting liquid reaction mixture comprising a

THIS PAGE BLANK (USPTO)

cycloolefin, and a Lewis base is used in combination with the catalyst. By the process, a polymer which need not be postcured after polymerization can be obtained at a high conversion.



Français 
1 of 1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 世界知的所有機関
国際事務局



明 細 書

(43) 国際公開日
2001 年 5 月 10 日 (10.05.2001)
PCT WO 01/32739 A1
(10) 国際公開番号

環状オレフィン重合体の製造方法

- (51) 国際特許分類¹: C08G 61/06 (72) 発明者: および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 菅原智雄 (SUGAWARA, Tomoo) [JP/JP]; 〒210-0863 神奈川県川崎市川崎区桜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/07620
- (22) 国際出願日: 2000 年 10 月 30 日 (30.10.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平11/310825 1999 年 11 月 1 日 (01.11.1999) JP
- (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(続業者)

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING CYCLOOLEFIN POLYMER

(54) 発明の名称: 環状オレフィン重合体の製造方法

(57) Abstract: A process for producing a cycloolefin polymer which comprises mixing a starting liquid reaction mixture comprising a cycloolefin with a catalyst comprising a complex comprising ruthenium and, coordinated thereto as a ligand, at least one member selected among neutral electron donors and heteroatom-containing carbene compounds and polymerizing the cycloolefin by ring-opening metathesis polymerization, characterized in that the starting liquid reaction mixture is prepared in an inert gas atmosphere. The ring-opening metathesis polymerization is conducted by bulk polymerization or solution polymerization. According to need, a Lewis acid is incorporated in the starting liquid reaction mixture comprising a cycloolefin, and a Lewis base is used in combination with the catalyst. By the process, a polymer which need not be postcured after polymerization can be obtained at a high conversion.

(57) 要約:

中性電子供与体およびヘテロ原子含有カルベン化合物の中から選ばれた少くとも一種が配位子としてルテニウムに配位された錯体からなる触媒を環状オレフィンを含有する反応原液と混合し、該環状オレフィンを開環メタセシス重合させる方法において、該反応原液を不活性ガス雰囲気下に調製することを特徴とする環状オレフィン重合体の製造方法。この開環メタセシス重合は、塊状重合法または溶液重合法により行われる。所望により、塊状オレフィンを含有する反応原液にルイス酸が配合され、また、触媒とともにルイス塩基が併用される。この方法によれば、重合後にポストキュアが不要な重合体が高反応率で得られる。

背景技術

従来、環状オレフィン類の開環重合用触媒として、各種のルテニウム錯体が知られている。例えば、特表平10-508891号には、ルテニウムまたはオスミウムの少なくとも一種の二価カチオン性化合物に、三級ホスフィン配位子などが結合された錯体化合物が記載されている。

また、特表平9-512828号には、種々の配位子を有するルテニウムまたはオスミウム金属のカルベン錯体化合物が開示され、ジシクロペンタジエンの塊状重合用触媒として使用した実験例が記載されている。

これらの公報に記載された触媒は、環状オレフィンの重合に際して、水や空気のような失活物質の影響を比較的受け難いという利点がある。しかしながら、塊状（バルク）重合に適用する場合には、反応率を上げるために反応速度の遅い系を用いて重合し、さらに生成重合体のポストキュアが必要であるという欠点も有している。

例えば、前記特表平9-512828号の実験例によると、触媒を添加した反応液を約65℃で1時間反応させ、さらに130℃のオープン中で3時間反応させたあとの反応収率は86%と記載されている。

このように反応率を高めるために反応速度の遅い反応系を採用せざるをえないこと、さらにポストキュア工程が必要なことは、工業的規模での成形品の生産では大きな問題となっている。

発明の開示

従来技術の上記のような問題点に鑑み、本発明の目的は、ルテニウム錯体を重合触媒とする環状オレフィンの開環重合において、ボストキユアーが不要な重合体を生成し、しかも高い反応率をもたらす開環重合体の製造方法を提供することにある。

本発明者らは、ルテニウム錯体を用いた環状オレフィンの塊状重合の条件について鋭意検討重ねた結果、重合反応熱によって短時間で急激に起こる温度上昇という特殊な状況においては、酸素（空気）の存在下で触媒が失活しやすいこと、また、不活性ガス雰囲気下で反応させることによって高温時の触媒失活が押さえられて、同時に自己発熱による自己キユアーによって高反応率となり、生成重合体のボストキユアーが不要となることを見出した。

さらに、金型内の空隙部における塊状重合においては、該空隙部を窒素などの不活性ガスで置換せずとも、反応原液を不活性ガス雰囲気で調製するだけでもボストキユアーが不要な重合体が得られることを見出して、本発明を完成させるに至った。

かくして、本発明によれば、中性電子供与体およびヘテロ原子含有カルベン化合物の中から選ばれた少くとも一種が配位子としてルテニウムに配位された錯体からなる触媒を環状オレフィンを含有する反応原液と混合し、該環状オレフィンを開環メタセシス重合させる方法において、該反応原液を不活性ガス雰囲気下に調製することを特徴とする環状オレフィン重合体の製造方法が提供される。

前記開環メタセシス重合は、塊状重合または溶液重合のいずれであってもよい。しかしながら、金型に反応原液を注入して硬化させる塊状重合であることが好ましく、また、塊状重合における重合物の最高到達温度は140℃以上であることが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

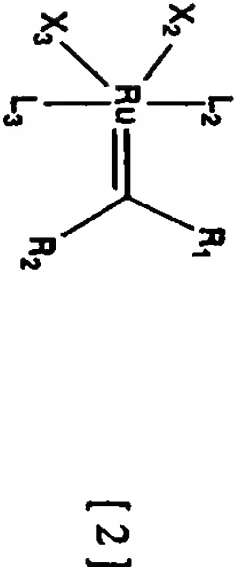
ルテニウム錯体触媒

本発明で用いる環状オレフィンの開環重合用触媒は、中性電子供与体およびヘ

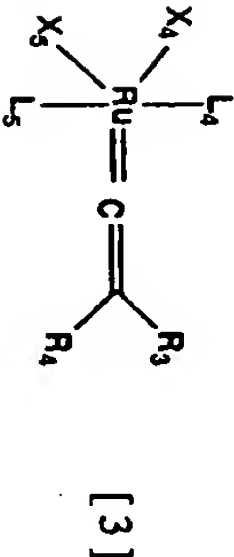
テロ原子含有カルベン化合物の中から選ばれた少くとも一種がルテニウムに配位子として配位してなる錯体である。このルテニウム錯体としては、通常、下記一般式〔1〕～〔3〕で示されるルテニウム錯体が用いられる。



（式中、X₁は互いに独立に任意のアニオン性配位子を示し、L₁は互いに独立に任意の、中性電子供与体およびヘテロ原子含有カルベン化合物の中から選ばれた少くとも一種を示す。X₁およびL₁の2個、3個または4個が互いに結合して多座キレート化配位子を形成してもよい。mは0～2の整数で、nは1～3の整数である。zは1または2である。）



（式中、R₁およびR₂は、互いに独立に水素、またはハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子およびけい素原子の中から選ばれた少くとも一種の原子を含んでもよいC₁～C₂₀の炭化水素基を示し、X₂およびX₃は、互いに独立に任意のアニオン性配位子を示す。L₂およびL₃は互いに独立に任意の、中性電子供与体およびヘテロ原子含有カルベン化合物の中から選ばれた少くとも一種を示す。R₁、R₂、X₂、X₃、L₂およびL₃の2個、3個、4個または5個は互いに結合して多座キレート化配位子を形成してもよい。）



（式中、R₃およびR₄は、互いに独立に水素、またはハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子およびけい素原子の中から選ばれた少くとも一種の原子を含んでもよいC₁～C₂₀の炭化水素基を示し、X₄およびX₅は、互いに独立に任意のアニオン性配位子を示す。L₄、L₅は互いに独立に任意の、中性電子供与体およびヘテロ原子含有カルベン化合物の中から選ばれた少くとも一種を

ホスフアイト類、スチビン類、スルホキシド類、チオエーテル類、アミド類、芳香族化合物、環状ジオレフィン類、オレフィン類、イソシアニド類、チオシアネート類などが挙げられる。

R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の具体例としては、水素、アルケニル基、アルキニル基、アルキル基、アリール基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アルキルスルフィニル基などを挙げる事ができる。

前記式〔1〕～〔3〕で示されるルニウム錯体の具体例としては、以下のものを挙げる事ができる。

すなわち、一般式〔1〕の例としては、(p-クメン)トリシクロヘキシルホスフィンルテニウムジクロリド、ピス(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、〔1, 3-ジ(メチルフェニル)-4-イミダゾリン-2-イルテン〕(p-シメン)ルテニウムジクロリドなど;

前記一般式〔2〕の具体例としては、ペンジリデンビス（トリシクロヘキシル
ホスフィン）ルチニウムジクロリド、（フェニルチオメチレン）ビス（トリイソ
プロピルホスフィン）ルチニウムジクロリド、（1，3－ジシクロヘキシルイミ
ダゾリジン－2－イリデン）（トリシクロヘキシルホスフィン）ペンジリデンル
チニウムジクロリド、（1，3－ジシクロヘキシル－4－イミダゾリン－2－イ
リデン）（トリシクロヘキシルホスフィン）ペンジリデンルチニウムジクロリド、
（1，3－ジメシチルイミダゾリジン－2－イリデン）（トリシクロヘキシルホ
スフィン）ペンジリデンルチニウムジクロリド、（1，3－ジメシチルイミダゾ
リジン－2－イリデン）（トリフェニルホスフィン）ペンジリデンルチニウムジ
クロリド、（1，3－ジメシチル－4－イミダゾリン－2－イリデン）（トリシ
クロヘキシルホスフィン）ペンジリデンルチニウムジクロリド、（1，3－ジメ
シチル－4－イミダゾリン－2－イリデン）（トリフェニルホスフィン）ペンジ
リデンルチニウムジクロリド、〔1，3－ジ（メチルフェニル）イミダゾリジン
－2－イリデン〕（トリシクロヘキシルホスフィン）ペンジリデンルチニウムジ
クロリド、〔1，3－ジ（メチルナフチル）イミダゾリジン－2－イリデン〕（ト

リシクロヘキシルホスフィン) ペンジリデンルチニウムジクロリド、(1, 3, 4, 5-トリフラエニルイミダゾリジン-2-イルリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ペンジリデンルチニウムジクロリド、(1, 3-ジシクロヘキシルヘキサヒドロピリミジン-2-イルリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ペンジリデンルチニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジイソプロピルイミダゾリジン-2-イルリデン) ペンジリデンルチニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリジン-2-イルリデン) ペンジリデンルチニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジイソプロピル-4-イルイミダゾリジン-2-イルリデン) ペンジリデンルチニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジシクロヘキシル-4-イルイミダゾリジン-2-イルリデン) ペンジリデンルチニウムジクロリドなど;

[illegible]

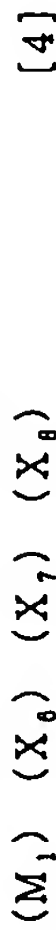
ゾリン-2-イリデン) フェニルビリデンルテニウムジクロリドなどが挙げられる。

さらに、前記一般式〔2〕または〔3〕で表わされる錯体化合物を、ジ-μ-クロロビス〔(p-シメン)クロロルテニウム〕、ジ-μ-クロロビス〔(p-シメン)クロロオスミウム〕、ジクロロ(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ロジウムダイマーなどの複核金属錯体と反応させて得られる、複核ルテニウム-カルベン錯体化合物を用いてもよい。

重合原料である環状オレフィンに対するルテニウム錯体の割合は、(ルテニウム錯体中の金属ルテニウム:環状オレフィン)のモル比で示すと、通常、1:1 00~2, 000, 000、好ましくは1:500~1, 000, 000、より好ましくは1:1, 000~500, 000である。ルテニウム錯体量が多すぎるとコスト高になり、少なすぎると十分な活性が得られない。

ルテニウム錯体は、環状オレフィンの重合が進行しない条件下においては、単量体である環状オレフィンに溶解して用いることができる。また、生成物の性質を本質的に損なわない範囲であれば、少量の溶剤に懸濁または溶解させて用いてもよい。

本発明においては、ルテニウム錯体触媒の重合活性を高めるために、ルイス酸を併用することができる。使用されるルイス酸は、ルイスが定義した電子対受容体であって、通常、下記式〔4〕~〔5〕で示される。



(式中、 M_1 は周期表第3族または第13族元素を示し、例えばアルミニウム、ホウ素、スカンジウムが挙げられる。 M_2 は周期律表第4族元素または第三周期以下(ゲルマニウム以下)の周期律表第14族元素を示し、例えばチタン、スズ、ジルコニウムが挙げられる。 $X_6, X_7, X_8, X_9, X_{10}, X_{11}$ および X_{12} は、互いに独立に、ハロゲン原子、またはハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子およびけい素原子の中から選ばれた少くとも一種の原子を含んでもよい $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素基を示す。)

$X_6, X_7, X_8, X_9, X_{10}, X_{11}$ および X_{12} の具体例を挙げると、F、Br、

C1およびIなどのハロゲン原子、アセチルアセトナト基、ジケトネート基、置換シクロペンタジエニル基、置換アリル基、アルケニル基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルキルまたはアリールスルフォネート基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アルキルスルフィニル基を挙げることができる。

前記式〔4〕の好ましい例としては、トリアルコキシアルミニウム、トリフェノシアルミニウム、ジアルコキシアルキルアルミニウム、アルコキシジアルキルアルミニウム、トリアルキルアルミニウム、ジアルコキシアルミニウムクロリド、アルコキシアルキルミニウムクロリド、ジアルキルアルミニウムクロリド、トリアルコキシスカンジウムが挙げられる。

前記式〔5〕の好ましい例としては、テトラアルコキシチタン、テトラアルコキシスズ、テトラアルコキシジルコニウムが挙げられる。

前記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、n-オクトキシ基などを挙げることができる。これらのアルコキシ基の他に、β位にハロゲンが結合したハロゲン含有アルコキシ基を用いると、反応率が向上するだけでなく、反応速度も速くなるので、特に好適に用いられる。

このようなハロゲン含有アルコキシ基の具体例としては、2-クロロエトキシ基、2, 2-ジクロロエトキシ基、2, 2, 2-トリクロロエトキシ基、2-クロロ-1-プロポキシ基、1, 3-ジクロロ-2-プロポキシ基、1, 1-ジクロロ-2-プロポキシ基、1, 1, 1-トリクロロ-2-プロポキシ基、ヘキサクロロ-2-プロポキシ基、2-クロロ-2-プロペン-1-オキシ基、2-クロロ-1-ブトキシ基、1-クロロ-3-メトキシ-2-プロポキシ基、1, 3-ジプロモ-2-プロポキシ基、1, 3-ジヨード-2-プロポキシ基、2-クロロクロヘキシキシ基などが挙げられる。これらの中では、1, 3-ジクロロ-2-プロポキシ基が特に好ましい。

また、前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基などを挙げることができる。

ルイ酸を併用する場合、ルテニウム錯体に対するルイ酸の割合は、(ルテニウム錯体中の金属ルテニウム：ルイ酸)のモル比で示すと、通常、1：0.05～100、好ましくは1：0.2～20、より好ましくは1：0.5～10である。ルイ酸が多すぎても、少なすぎても十分に高い重合活性が得られない。

また、このようにして反応原液にルイ酸を添加する場合には、ルテニウム錯体を含む触媒液にルイ塩基を添加し、ルイ酸とルイ塩基を組み合わせて使用することができる。触媒液にルイ塩基を添加することにより、触媒液の安定性や触媒液と反応原液の混合性が向上する。触媒液に添加するルイ塩基の使用量は、(ルテニウム錯体中の金属ルテニウム：ルイ塩基)のモル比で示すと、通常、1：0.01～100、好ましくは1：0.05～20、より好ましくは1：0.1～10である。

添加するルイ塩基は特に限定されないが、例えば、ホスフィン類、スルホン化ホスフィン類、ホスファイト類、ホスフィナイト類、ホスホナイト類、アルシノン類、スチビノン類、エーテル類、アミン類、アミド類、スルホキシド類、カルボキシル類、ニトロシル類、ピリジン類、チオエーテル類、ニトリル類、チオフェン類、フラン類などが挙げられる。かかるルイ塩基の具体例としては、トリイソプロピルホスフィン、トリシクロペンチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ピリジン、プロピルアミン、トリ－ノーブチルホスフィン、ベンゾニトリル、トリフェニルアルシン、無水アセトニトリル、チオフェン、フランなどが挙げられる。これらの中でも、トリイソプロピルホスフィン、トリシクロペンチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリ－ノーブチルホスフィンが好ましい。

環状オレフィン類

本発明において開環メタセシス重合に供される単量体は、環状オレフィンである。環状オレフィンとしては、(1)ノルボルネン類、ジシクロペンタジエン類、シクロペンタジエンの三量体類(対称型、非対称型)、テトラシクロドデセン類などのノルボルネン環を有する多環の環状オレフィン類、(2)単環の環状オレフィン類、などを使用することができる。これらの環状オレフィンは、アルキル基やアルケニル基、アルキリデン基などの置換基を有していてもよく、極性基を

有していてもよい。また、ノルボルネン環の二重結合以外に、二重結合をさらに有していてもよい。

これらの環状オレフィンの中でも、ノルボルネン環を有する3環体～6環体の環状オレフィン類を使用するのが好ましく、ジシクロペンタジエン類などの3環体の環状オレフィン類、シクロペンタジエンの三量体類(対称型、非対称型)およびテトラシクロドデセン、メチルテトラシクロドデセンなどの4環体の環状オレフィン類が特に好ましい。特に経済性の点でジシクロペンタジエン類が最も好ましい。

上記環状オレフィンは単独でも二種以上を使用してもよいが、二種以上の使用が好ましい。二種以上使用する場合には、単一使用の場合と比較して凝固点降下により、モノマーを液状として取扱える範囲が広がるからである。また、ジシクロペンタジエン類またはテトラシクロドデセン類と、これらと共重合可能な環状オレフィンを共重合することが好ましく、この場合ジシクロペンタジエン類またはテトラシクロドデセン類を、全単量体重量に基づき、通常1～100重量%用いればよいが、重合体の耐熱性および単量体の入手し易さの点から、好ましくは10～100重量%、より好ましくは20～100重量%用いられる。

反応原液の調製

本発明の製造方法は、反応原液を不活性ガス雰囲気下で調製することを特徴としている。反応原液とは、前記環状オレフィン(単量体)を主成分として含有し、前記ルテニウム錯体と混合することによって環状オレフィンの開環重合体を与える液状物をいう。

本発明で使用される不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドンなどが挙げられる。好ましくは窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴンである。工業的な入手の容易性からは窒素、アルゴンがより好ましく、窒素がもっとも好ましい。不活性ガスは単独または2種以上を併用することができる。

本発明において、「反応原液を調製する」とは、環状オレフィンまたは環状オレフィンと各種添加剤を、必要に応じて蒸留、脱気、脱水、混合、加熱、攪拌、溶解などの処理をして、後述する保存容器に充填するまでの工程、および、調製

した反応原液を重合に供するまで容器中に保存しておく工程をいう。本発明では、これらの処理工程のすべてを不活性ガス雰囲気下で行ってもよいが、成形直前の保存状態が不活性ガス雰囲気であれば、必ずしも全ての工程を不活性ガス雰囲気下で行う必要はない。例えば、空気中で各種添加剤を粉末状オレフィンに溶解し、最終の処理工程において、該溶解液を不活性ガスでバブリングして置換する、または該溶解液を減圧脱気後、不活性ガスを系内に導入して不活性ガスで置換するなどの操作により反応原液を不活性ガス雰囲気にしてもよい。

また、反応原液を不活性ガス雰囲気下で保存する工程では、上記のように調製した反応原液を空気に実質的に接触させることなく保存容器に充填して密閉する、または、開放容器を用いる場合においては、不活性ガスでシールして空気との接触を遮断するなどの方法により、後述する重合反応に使用するまでの期間、反応原液を貯蔵し、移送し、輸送することなどが含まれる。また、保存容器に充填し、ある反応原液を別の保存容器に移しかえる際などに一時的に空気と接触させたとしても、再び不活性ガス雰囲気に戻す場合は、保存工程の概念に包含される。

保存容器の気相部は、実質的に不活性ガス雰囲気であればよいが、容器内気相部における酸素の含有率は、通常、1%以下、好ましくは、0.1%以下である。また、反応原液中の溶存酸素量は、通常、50ppm以下、好ましくは5ppm以下、さらに好ましくは1ppm以下である。

反応原液の保存期間、保存容器への充填率は、特に限定されない。保存容器としては、各種のタンク、コンテナ、ドラム缶、ペール缶、灯油缶などが挙げられる。容器の材質は特に限定されないが、空気透過性のある材質は好ましくない。

本発明において、反応原液には前述したルイス酸を添加することが好ましいが、必要に応じて各種の添加剤、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、エラストマー、高分子改質剤、充填剤、難燃剤、架橋剤、撓動化剤、着臭剤、軽量化のためのフィラー類、発泡剤、表面平滑化のためのウイスキーなどを含有させることができる。

反応原液に添加するエラストマーとしては、例えば、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン-ブタジエン共重合体(SBR)、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、スチレン-イソプレン-スチ

レン共重合体(SIS)、エチレン-プロピレン-ジエン-ターポリマー(EPDM)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)およびこれらの水素化物などが挙げられる。これらのエラストマーを反応液に添加すると、得られるポリマーに耐衝撃性が付与されるだけでなく、反応液の粘度を調節することができる。

酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系、リン系、アミン系などの各種のブラスチック・ゴム用酸化防止剤がある。これらの酸化防止剤は単独で用いてもよいが、2種以上を組合せ用いることが好ましい。配合割合は、通常、ノルボルネン系モノマーに対して0.5重量部以上、好ましくは1~3重量部である。また酸化防止剤はモノマーと共重合可能なものでもよく、その具体例として5-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-ノルボルネンのようなノルボルネニルフェノール系化合物などが例示される(特開昭57-83522号公報参照)。

充填剤には、ガラス粉末、カーボンブラック、タルク、炭酸カルシウム、雲母、水酸化アルミニウムなどの無機質充填剤がある。かかる充填剤はシランカップリング剤などで表面処理したものが好ましい。架橋剤としてイオウまたは過酸化物を用いると耐熱性が向上する。

このようにして調製される反応原液は、長期間保存することができ、通常、重合開始直前に前記したルテニウム錯体を含有する触媒液と混合して使用される。

重合体の製造方法

本発明において、開環メタセシス重合反応は溶媒中で行う溶液重合であっても、塊状(バルク)重合であってもよいが、金型に反応原液を注入して硬化させる塊状重合が好ましい。

溶液重合に用いる溶媒としては、生成する重合体を溶解し、かつ重合を阻害しないものが用いられ、その具体例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン、ビシクロヘプタン、トリシクロデカン、ヘキサヒドロインデンシクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；ニトロメタン、

ニトロベンゼン、アセトニトリルなどの含窒素系炭化水素；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類；クロロホルム、ジクロロメタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの含ハロゲン系炭化水素を使用することができる。これらの溶媒の中でも、工業的に汎用な芳香族、脂肪族、および脂環族炭化水素系溶媒、ならびにエーテル類が好ましく、重合反応時に不活性であること、重合体の溶解性に優れることなどの観点から、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素系溶媒を使用するのが最も好ましい。

重合を溶媒中で行う場合には、環状オレフィン類の濃度は、1～50重量％が好ましく、2～45重量％がより好ましく、5～40重量％が特に好ましい。環状オレフィン類の濃度が過度に低いと生産性が悪くなり、過度に高いと重合後の粘度が高すぎて、後処理が難しくなる。

溶液重合の重合温度は、一般には、-30℃～200℃、好ましくは、0℃～180℃である。重合時間は、概して1分から100時間である。

本発明において、塊状重合を行う場合は、特にレジントランスフーマーモールドイング(RTM)法や反応射出成形(RIM)法により、環状オレフィンを金型内において塊状で重合する方法が有用である。これらの方法は、実質的に塊状であればよく、重合系に少量の不活性化化合物が存在していてもよい。これらの方法においては、従来からRTM機やRIM機として公知の成形機を、二種類またはそれ以上の反応原液および触媒液を混合するために使用することができる。

RTM機は、一般に反応原液タンク、触媒配合液タンク、計量ポンプ、ミキサーなどからなり、前記したような反応原液と触媒配合液を計量ポンプにより1000:1から10:1の容量比でミキサーに送り込み、次いで所定温度に加熱した成形金型中に注入し、そこで即座に塊状重合させて成形品を得る。RTM機を用いた好ましい成形法は、環状オレフィンに所望によりルイス酸を添加した反応原液と、ルチニウムに配位子として中性電子供与体および／またはヘテロ原子含有カルベン化合物が配位してなる錯体を溶媒に溶解させ、所望によりルイス塩基を添加した触媒配合液を用意し、これらを混合して成形する方法である。

RIM機は、二種類以上の反応原液をミキシングヘッドに送り込み衝突エネルギーによって混合させ、次いで高温の成形金型中に注入し、そこで即座に塊状重

合させて成形品が得られるように構成される。RIM機を用いた好ましい成形法は、環状オレフィンを二つの部分(A液、B液)に分け、三液目としてルチニウム錯体触媒を溶媒に溶解させた液(C液)を使用し、これらの三液を衝突混合によって混合して成形する方法である。A液、B液のいずれか一方または双方には、所望によりルイス酸を添加してもよく、C液には所望によりルイス塩基を添加してもよい。

金型としては、通常、割型構造すなわちコア型とキャビタイ型を有するものが用いられ、それらの空隙部(キャビタイ)に反応液を注入して塊状重合を行なう。コア型とキャビタイ型は、目的とする成形品の形状にあった空隙部を形成するように作成される。金型の形状、材質、大きさには、特に制限はない。低粘度の反応液を用い、比較的低温低圧で成形できるため、金属製の金型だけではなく、各種合成樹脂、低融点合金など種々の材料で作成されたものが使用できる。

前記のキャビタイ内へ供給する前の反応原液の温度は、好ましくは20～80℃である。反応液の粘度は、例えば30℃において、通常、2～5,000cPs、好ましくは、5～1,000cPsである。反応原液をキャビタイ内に充填する際の充填圧力(射出圧)は、通常0.01～50kgf/cm²、好ましくは0.1～10kgf/cm²である。

金型温度は、通常、室温以上、好ましくは40～200℃、特に好ましくは50～130℃である。型締圧力は通常0.1～100kg/cm²の範囲内である。重合時間は適宜選択すればよいが、通常、10秒～20分、好ましくは5分以内である。

金型内の内容物の最高到達温度は140℃以上になるように制御することが好ましい。より好ましい最高到達温度は150～250℃である。このように最高到達温度を制御することによって、ガラス転移温度(Tg)が特に高い重合体を高反応率で得ることができる。

前記した「反応原液」と「ルチニウム錯体」をRTM機またはRIM機で混合した反応液を、金型の空隙部に注入すると、即座に塊状重合反応を開始し、硬化する。重合反応は発熱反応であり、最高温度に到達した後は、硬化時間(キュア一時間)が長くなるにつれ金型内の成形品の温度は徐々に低下していく。通常は、

成形品がガラス転移点以下の温度になってから脱型を行う。
以下に実施例および比較例を挙げて、本発明についてさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

窒素雰囲気下でのノルボルネン系単量体の塊状重合

実施例 1

30 ml の広口ガラス瓶に、乳鉢で細かくすりつぶしたベンジリデンビス（トリシクロヘキシルホスフィン）ルテニウムジクロリド（Strem Chemical 社製）4 mg（重合系での濃度 0.5 mmol/l）と攪拌子を入れた。このガラス瓶の広口に密栓できるゴム栓とポリエチレン製 T 字管を用意し、ゴム栓の中央付近に横向き of T 字になるように T 字管を貫通させた後、ガラス瓶に装着した。T 字管の横方向の口から窒素気流を流し、T 字管上方向の口を指で押さえたり、離したりする動作を 40 回ほど繰返して、ガラス瓶内を窒素置換した。その後、窒素気流をゆるやかに流し続けた。

T 字管を通して温度測定用の熱電対をセットした後、ジシクロペンタジエン（約 10% のシクロペンタジエン 3 量体を含む）1.0 ml を注射器で加えて、マグネティックスターラーで激しく攪拌した。このモノマー投入の 10 秒後に、ルイス酸として小型注射器でビス（1,3-ジシクロロ-2-プロポキシ）アルミニウムクロライドのジシクロペンタジエン溶液（0.2 mmol/l）を 0.025 ml（重合系での濃度 0.5 mmol/l）注入した。なお、単量体溶液やルイス酸溶液が入った容器、反応用ガラス瓶および注射器は、25℃に設定した恒温槽中に置いてあったものを取り出して、すぐに使用した。

単量体の注入から 30 秒後に攪拌を停止し、反応液の温度上昇を熱電対と温度記録計で記録し、単量体注入から液温が 100℃に達するまでの時間（表 1 の T100、単位は秒）、液温の最高温度（表 1 のピーク温度、単位は℃）を測定した。また、重合終了後、重合体の入ったガラス瓶を室温に冷やし、重合体を取り出し、示差走査熱量計によりそのガラス転移温度（Tg）を測定した。また、Tg 測定と同様にガラス瓶から取り出した重合体について、熱天秤により室温から 400℃まで加熱して求めた重量の残分率によって反応率（%）を求めた。

これらの測定結果を表 1 に示す。

実施例 2

ルイス酸を添加しなかった他は、実施例 1 と同様に操作した。測定結果を表 1 に示す。

実施例 3

ルテニウム錯体として、（フェニルチオメチレン）ビス（トリイソプロピルホスフィン）ルテニウムジクロリド 6.1 mg（重合系での濃度 1 mmol/l）（トリシクロヘキシルホスフィン）を使用し、ルイス酸を添加しなかった他は、実施例 1 と同様に操作した。測定結果を表 1 に示す。

空気中でのノルボルネン系モノマーの小スケール塊状重合

比較例 1～3

ゴム栓とポリエチレン製 T 字管を使用せず、窒素置換の工程を省略して、ガラス瓶の上部を開放して、空気中で反応を行った他は、実施例 1～3 と同様に操作した。測定結果を表 1 に示す。実施例 1～3 と比較すると、空気中で反応させると Tg 及び反応率が低下することが分かる。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
T100 (秒)	163	177	666	198	184	721
最高温度 (℃)	201	195	179	169	179	161
Tg (℃)	164	132	126	97	100	79
反応率 (%)	98.1	95.5	95.6	89.1	89.6	89.4

窒素雰囲気下および空気中でのノルボルネン系モノマーの小スケール塊状重合

実施例 4、比較例 4

ルテニウム錯体として、（1,3-ジメチルイミダゾリジン-2-イリデン）（トリシクロヘキシルホスフィン）ベンジリデンルテニウムジクロリド（Org. Lett. 1999, 1, 953 の記載に基づいて合成したもの）を 1.0 mg（重合系での濃度 0.125 mmol/l）（トリシクロペンタジエン（約 10% のシクロペンタジエン 3 量体を含む）0.95 ml を加えて、マグネティックスターラーで激しく攪拌した（実施例 4）。重合反応における液温の最高温度は 220℃であった。

(1) 金型： 200mm×200mmの500Wヒーター付きクロームメッキ鉄板を2枚使用した。2枚の鉄板の内側に空隙部（キャビティ）を作るために、鉄板のサイズにあわせたコの字形の樹脂製スベーク（厚さ4mm）を間に挟んで、4隅をシャコ型万力でしめた。このようにして作った簡易金型内の製品面側金型上部に温度調節用の熱電対を貼り、これをヒーターの温度調節機へ接続して同金型の温度を調節できるようにした。なお、裏面側金型には通電しないようにした。両方の金型の内側上部中央付近には、鉄板と絶縁した状態で温度測定用の熱電対を貼った。製品面側の熱電対をAとし、裏面側の熱電対をBとする。また、熱電対の先端15mm程度の部分にガムテープを厚さ約4mmになるようにまいて、これを金型内側の中央付近まで差し込んで、成形品内の温度が測定できるように熱電対Cをセットした。

(2) 反応原液： 500mlの広口ポリエチレン瓶に乳鉢で細かくすりつぶしたベンジリデンビス（トリシクロヘキシルホスファイン）ルテニウムジクロリド（Strem Chemical社製）90mgと攪拌子を入れた。このポリエチレン瓶の広口に密栓できるゴム栓、ポリエチレン製T字管、ガラス管を用意し、ゴム栓に前記実施例1と同じ要領でポリエチレン製T字管を取りつけた。また、その隣に反応原液を上記金型へ移送する時に使うガラス管をゴム栓に貫通させた後、ゴム栓をポリエチレン瓶の口に装着した。ガラス管の上部につないである反応液移送用シリコンゴムチューブをクリップで締め付けて塞いで、T字管の横方向の口から窒素気流を流し、T字管上方向の口を指で押さえたり、離したりする動作を40回ほど繰返して、瓶内を窒素置換した。その後、シリコンゴムチューブのクリップをはずして、窒素気流を緩やかに流し続けた。

攪拌子を回転させ、前記実施例1と同じモノマー225mlを注射器で仕込んだ。その10秒後に、ルイス酸として別途調製した0.2モル/リットルのビス（1,3-ジクロロ-2-プロポキシ）アルミニウムクロライドのジシクロペンタジエン溶液0.56mlを注射器で注入した。そして、20秒間激しく攪拌した。

(3) 成形方法： 前記反応原液の調製において、ルイス酸を添加した20秒後に、反応原液移送用のガラス管の下端を瓶の液面下に深くさし込み、T字管の上

得られた重合体のTgは152℃、反応率は97.5%であった。

一方、この反応を空気中で行なうと、得られた重合体のTgは130℃、反応率は94.8%であった（比較例4）。

実施例5、比較例5

ルテニウム錯体として、（1,3-ジメチルイミダゾリジン-2-イリデン）（トリシクロヘキシルホスファイン）ベンジリデンルテニウムジクロリドを0.4mg（重合系での濃度0.05ミリモル/リットル）を使用した他は、実施例4と同様に操作した。重合反応における液温の最高温度は201℃であった。得られた重合体のTgは145℃、反応率は97.2%であった（実施例5）。

一方、この反応を空気中で行なうと、得られた重合体のTgは29℃、反応率は72.0%であった（比較例5）。

実施例6、比較例6

ルテニウム錯体として、（1,3-ジメチル-4-イミダゾリジン-2-イリデン）（トリシクロヘキシルホスファイン）ベンジリデンルテニウムジクロリドを2.1mg（重合系での濃度0.25ミリモル/リットル）を使用した他は、実施例4と同様に操作した。重合反応における液温の最高温度は215℃であった。得られた重合体のTgは152℃、反応率は97.0%であった（実施例6）。一方、この反応を空気中で行なうと、得られた重合体のTgは132℃、反応率は94.9%であった（比較例6）。

実施例7、比較例7

ルテニウム錯体として、ビス（1,3-ジイソプロピル-4-イミダゾリジン-2-イリデン）ベンジリデンルテニウムジクロリドを2.8mg（重合系での濃度0.5ミリモル/リットル）を使用した他は、実施例4と同様に操作した。重合反応における液温の最高温度は218℃であった。得られた重合体のTgは19℃、反応率は94.2%であった（実施例7）。

一方、この反応を空気中で行なうと、得られた重合体のTgは86℃、反応率は90.2%であった（比較例7）。

窒素雰囲気下での平板成形

実施例8

ベンジリデンビス（トリシクロヘキシルホスフィン）ルテニウムジクロリドと
トリフェニルホスフィン（ルイス塩基）のトルエン溶液を用いたジシクロペンタ
ジエンの塊状重合

実施例 9

磁気攪拌子を備えた500mlのナス型フラスコに、ジシクロペンタジエン（純
度98.5%）176g、5-エチリデン-2-ノルボルネン（純度99%）9
gおよびSIS（クイタック3530、日本ゼオン製）15gを加えて、窒素
雰囲気下80℃で2時間攪拌し、溶解させた。その後、攪拌しながら減圧にして、
低沸点成分を0.5gだけ除去した（組成液1）。

磁気攪拌子を備えた200mlのナス型フラスコに、ベンジリデンビス（トリシ
クロヘキシルホスフィン）ルテニウムジクロリド（Strem Chemical
社製）0.21g、トリシクロヘキシルホスフィン0.28g、トルエン4.
5mlを加え、攪拌して溶解させた（触媒液1、ルテニウム及びホスフィン濃度
は、それぞれ0.05モル/リットル、0.2モル/リットル）。

磁気攪拌子を備えた200mlのナス型フラスコに、ジシクロペンタジエン（1
0%のシクロペンタジエン3量体を含む）48g、ジエチルアルミニウムクロリ
ド0.63ml、1,3-ジクロロ-2-プロパノール0.95mlを攪拌しな
がら加えて反応させ、0.1モル/リットル濃度のビス（1,3-ジクロロ-2
-プロポキシ）アルミニウムクロリド溶液を調製した（ルイス酸溶液1）。

30mlの広口ガラス瓶に攪拌子を入れ、組成液1を9.4ml、ルイス酸溶
液1を0.5mlを加えて攪拌・混合後、攪拌しながら触媒液1を0.1ml加
え、さらに10秒間攪拌したところ、触媒は充分に混合され、均一溶液となった。
その後攪拌を止め、熱電対で内温を測定した。内温は次第に上昇していき、触媒
液1投入後6分10秒後に最高温度179℃に達した。

以上の操作は、窒素雰囲気下で行った。また、重合は室温で行なった。室温は、
23℃であった。以下の比較例1、2の操作も同様とする。

重合物が冷えた後、ガラス転移点温度（Tg）測定を行った。試験法は、JIS
S K 7121にしたがってTigを測定してTgとした。以下のTg測定も
同様とする。Tgは142℃であった。

側の口を塞いで、窒素圧により反応原液を前記した金型（製品面側の型温95℃、
裏面側の型温65℃）の空隙部へ圧送した。この際、注入前に金型内部の窒素置
換は行なわなかった。瓶内の反応原液の残量が、約40ml程度になった時点で圧
送を停止し、移送用ゴムチューブをクリップで塞いだ。

反応原液を移送後3分間、内部温度を測定後、金型を外して成形物を得た。金
型内部の反応系中の最高到達温度および成形物から切り出したサンプルのガラス
転移温度（Tg）および反応率を表2に示す。窒素雰囲気で配合調製をすれば、
金型内を窒素置換しなくても高Tg、高反応率になることが分かる。

空気中での平板成形

比較例 8

(1) 金型： 実施例8と同じ。

(2) 反応原液： 500mlの広口ポリエチレン瓶に乳鉢で細かくすりつぶし
たベンジリデンビス（トリシクロヘキシルホスフィン）ルテニウムジクロリド（S
trem Chemical社製）90mgと攪拌子を入れた。攪拌子を回転さ
せ、前記実施例1と同じモノマー225mlを空気中で仕込んだ。その10秒後
に、ルイス酸として別途調整した0.2モル/リットルのビス（1,3-ジクロ
ロ-2-プロポキシ）アルミニウムクロライドのジシクロペンタジエン溶液0.
56mlを注射器で注入した。そして、20秒間激しく攪拌した。

(3) 成形方法： 前記反応原液の調整においてルイス酸を添加した20秒後に、
反応原液を前記した金型（製品面側の型温95℃、裏面側の型温65℃）に注い
だ。反応原液を注いってから3分間、内部温度を測定後、金型を外して成形物を得
た。金型内部の反応系中の最高到達温度及び成形物から切り出したサンプルのガ
ラス転移温度（Tg）および反応率を表2に示す。実施例8と比較すると、空気
中で配合液を調製するとTgおよび反応率が低下することが分かる。

表 2

	実施例 8	比較例 8
最高温度 (℃)	184	157
Tg (℃)	147	95
反応率 (%)	98.4	93.1

テニウムジクロリド (O r g. L e t t. 1999. 1, 953の記載に基づいて合成したもの) 51mg、トリマーチルホスファインのトルエン溶液 (濃度は10ミリモル/リットル) 3.0mlを加え、攪拌して溶解させた (触媒液3、ルテニウムおよびホスファイン濃度は、それぞれ20ミリモル/リットル、10ミリモル/リットル)。以上の操作は、室温、窒素雰囲気下で行った。

30mlの広口ガラス瓶に攪拌子を入れ、ジシクロペンタジエン (純度99.8%) を9.9ml、ルイス酸溶液1を0.05mlを加えて攪拌・混合後、攪拌しながら触媒液3を0.05ml加え、さらに10秒間攪拌したところ、触媒は充分に混合され、均一溶液となった。その後攪拌を止め、熱電対で内温を測定した。内温は次第に上昇していき、触媒液3投入後1分12秒後に最高温度219℃に達した。以上の重合操作は、窒素雰囲気下、40℃で行った。重合体のT_gは、145℃であった。

また、触媒液3の保存安定性を調べるため、窒素雰囲気下で触媒液3を6mlスクリュー管瓶に0.5mlだけ入れ、55℃のウォーターバスにつけて6時間加熱促進試験をしたが、目視では初期の薄茶色に変化は見られず、沈殿の生成も見られなかった。

比較例11

磁気攪拌子を備えた10mlのナス型フラスコに、ベンジリデン (1, 3-ジメチルイミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスファイン) ルテニウムジクロリド (O r g. L e t t. 1999. 1, 953の記載に基づいて合成したもの) 51mg、トルエン3.0mlを加え、攪拌して溶解させた (触媒液4、ルテニウム濃度は20ミリモル/リットル)。以上の操作は、室温、窒素雰囲気下で行った。

30mlの広口ガラス瓶に攪拌子を入れ、ジシクロペンタジエン (純度99.8%) を9.95mlを加えた後、攪拌しながら触媒液4を0.05ml加え、さらに10秒間攪拌したところ、混合は不充分で、一部の固化した部分と液状のままの部分とが混在する状態となった。以上の重合操作は、窒素雰囲気下、40℃で行った。

また、触媒液4の保存安定性を調べるため、窒素雰囲気下で触媒液4を6ml

比較例9

磁気攪拌子を備えた20mlのナス型フラスコに、ベンジリデンビス (トリシクロヘキシルホスファイン) ルテニウムジクロリド (S t r e m C h e m i c a l社製) 0.21g、トルエン4.8mlを加え、攪拌して溶解させた (触媒液2、ルテニウム濃度は0.05モル/リットル)。

30mlの広口ガラス瓶に攪拌子を入れ、組成液1を9.4ml、ジシクロペンタジエン (10%のシクロペンタジエン3量体を含む) を0.5mlを加えて攪拌・混合後、攪拌しながら触媒液2を0.1ml加え、さらに10秒間攪拌したところ、混合は不充分で、一部の固化した部分と液状のままの部分とが混在する状態となった。

以上より、ルイス塩基 (トリシクロヘキシルホスファイン) を含まない系では、混合不良になることが分かる。

比較例10

30mlの広口ガラス瓶に攪拌子を入れ、組成液1を9.4ml、ジシクロペンタジエン (10%のシクロペンタジエン3量体を含む) を0.5mlを加えて攪拌・混合後、攪拌しながら触媒液1を0.1ml加え、さらに10秒間攪拌したところ、触媒は充分に混合され、均一溶液となった。その後攪拌を止め、熱電対で内温を測定した。内温は次第に上昇していき、触媒液1投入後18分50秒後に最高温度79℃に達した。重合体のT_gは42℃であった。

以上より、ルイス塩基 (トリシクロヘキシルホスファイン) を添加しても、ルイス酸 (ビス (1, 3-ジクロロ-2-プロポキシ) アルミニウムクロリド) を添加しない系では、混合不良にはならないが、触媒の活性が低下して、低反応速度、低T_gとなることが分かる。

ベンジリデン (1, 3-ジメチルイミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスファイン) ルテニウムジクロリドとトリマーチルホスファイン (ルイス塩基) のトルエン溶液を用いたジシクロペンタジエンの塊状重合

実施例10

磁気攪拌子を備えた10mlのナス型フラスコに、ベンジリデン (1, 3-ジメチルイミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスファイン) ル

に対し5倍モルになるように仕込んだ。

この反応容器を王冠で密栓し100℃の油浴に入れて、反応液を2時間よく攪拌した。反応容器を油浴から取り出し、室温に戻したあと、内容物を約100m^lの2-プロパノール中へ注いで、生成した重合体を凝固させた。凝固した重合体は、2-プロパノールで洗浄後、120℃のオーブン中で約3時間、減圧乾燥した。この乾燥した重合体の重量を測定した結果、収率は90%であった。

産業上の利用可能性

ルテニウム錯体触媒を環状オレフィンを含有する反応原液と混合し開環メタセシス重合を行う方法において、該反応原液を不活性ガス雰囲気下に調製することによって、ガラス転移温度(T_g)が高く、重合後のポストキュアが不要な環状オレフィン重合体を高反応率で得ることができる。

スクリュウ管瓶に0.5m^lだけ入れ、55℃のウォーターバスにつけて加熱促進試験をしたところ、初期は薄茶色であったが、1時間後には黒色となり、4時間後には触媒の分解生成物と見られる沈殿が生成した。

以上より、ルイス塩基(トリ-*n*-ブチルホスフィン)を含まない系では混合不良になり、触媒溶液の安定性も悪いことが分かる。

比較例12

30m^lの広口ガラス瓶に攪拌子を入れ、ジシクロペンタジエン(純度99.8%)を9.95m^l加えてた後、攪拌しながら触媒液3.05m^l加え、さらに10秒間攪拌したところ、触媒は充分に混合され、均一溶液となった。その後攪拌を止め、熱電対で内温を測定した。内温は次第に上昇していき、触媒液3投入後7分30秒後に最高温度203℃に達した。以上の重合操作は、窒素雰囲気下、40℃で行った。重合体のT_gは、138℃であった。

以上より、ルイス塩基(トリ-*n*-ブチルホスフィン)を添加しても、ルイス酸(ビス(1,3-ジクロロ-2-プロポキシ)アルミニウムクロリド)を添加しない系では、混合不良にはならないが、触媒の活性が低下して、低反応速度となることが分かる。実生産に応用した場合、成形サイクルが長くなり、好ましいことではない。

ルテニウム錯体触媒とルイス酸によるノルボルネン系単量体の溶液重合

実施例11

磁気攪拌子を備えた100m^lのガラス製耐圧反応容器に、窒素ガス雰囲気下、蒸留精製した純度99%のジシクロペンタジエンと8-エチリデンテトラシクロドデセンを重量比85:15に混合した単量体2g(14.5ミリモル)、Strem Chemical社製のベンジリデンビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド0.4mg(0.48μmol)を溶解したシクロヘキサン溶液0.5m^l、連鎖移動剤として1-ヘキセン12.2mg(0.145ミリモル)を含むシクロヘキサン溶液0.5m^l、蒸留精製したシクロヘキサン25m^l、そしてルイス酸として別途調製した(1,3-ジクロロ-2-プロポキシ)エチルアルミニウムクロライドのジシクロペンタジエン(約10%のシクロペンタジエン3量体を含む)溶液を、前記ルテニウム錯体のルテニウム金属

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP00/07620

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl.⁷ C08G61/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl.⁷ C08G61/06-61/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, 5312940, A (California Institute of Technology), 17 May, 1994 (17.05.94), Column 1, lines 7 to 10; Column 15, line 67 to Column 16, line 25 & JP, 11-262667, A page 2, left column, lines 2 to 42; page 3, left column, lines 43 to 47	1-6
A	US, 4426502, A (The B. F. Goodrich Company), 17 January, 1984 (17.01.84), Column 12, line 2 to Column 14, line 16 & JP, 59-51911, A page 1, lower left column, line 5 to page 2, lower right column, line 4 & EP, 96877, A	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	T
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"G" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 January, 2001 (22.01.01)

Date of mailing of the international search report
30 January, 2001 (30.01.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

請求の範囲

1. 中性電子供与体およびヘテロ原子含有カルベン化合物の中から選ばれた少くとも一種が配位子としてルテニウムに配位された錯体からなる触媒を環状オレフィンを含む反応原液と混合し、該環状オレフィンを開環メタセシス重合させる方法において、該反応原液を不活性ガス雰囲気下に調製することを特徴とする環状オレフィン重合体の製造方法。
2. 前記開環メタセシス重合が、溶液重合である請求項1記載の環状オレフィン重合体の製造方法。
3. 前記開環メタセシス重合が、金型に反応原液を注入して硬化させる塊状重合である請求項1記載の環状オレフィン重合体の製造方法。
4. 前記塊状重合において金型内の重合反応混合物の最高到達温度が140℃以上である請求項3記載の環状オレフィン重合体の製造方法。
5. ルイス酸を含む反応原液を用いることを特徴とする請求項1記載の環状オレフィン重合体の製造方法。
6. 前記触媒とルイス塩基を含む触媒液を、環状オレフィンを含有する反応原液と混合し、開環メタセシス重合させる請求項5記載の環状オレフィン重合体の製造方法。